BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PATENT- UND MARKENAMT

[®] Offenlegungsschrift[®] DE 199 62 910 A 1

② Aktenzeichen: 199 62 910.2
 ② Anmeldetag: 23. 12. 1999
 ④ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

C 07 F 5/00 C 07 F 5/02 C 07 F 5/06 C 07 C 211/25 C 07 C 211/62 C 08 F 4/52 C 08 F 10/00

(f) Int. Cl.⁷:

① Anmelder:

Targor GmbH, 55116 Mainz, DE

(72) Erfinder:

Schottek, Jörg, Dr., 60486 Frankfurt, DE; Kuellmer, Iris, 65929 Frankfurt, DE; Gregorius, Heike, Dr., 56288 Bubach, DE; Fischer, David, Dr., 67725 Breunigweiler, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Chemische Verbindung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen
- 5) Die vorliegende Erfindung umfaßt neue Ammoniumhaltige chemische Verbindungen, die ionisch aufgebaut sind und in Kombination mit einer Organometallübergangsverbindung ein Katalysatorsystem bilden, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden wird.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung umfaßt chemische Verbindungen, die ionisch aufgebaut sind und in Kombination mit einer Organometallübergangsverbindung ein Katalysatorsystem bilden, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden wird.

Ziegler Typ Katalysatoren auf der Basis gewinkelter Metallocene mit Metallen der 4 Nebengruppe bilden eine neue Generation industriell einsetzbarer Katalysatoren zur Polymerisation von α-Olefinen (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255–1283).

Um ein aktives Katalysatorsystem zu erhalten, wird der Metallocenkomplex mit einem großen Überschuß an Methylaluminiumoxan (MAO) behandelt (H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., 1980, 18, 99). Dies hat neben den hohen Co-Katalysatorkosten den Nachteil eines hohen Aluminiumanteils im erhaltenen Polymer. Deshalb wurden neue Aktivierungsmethoden, die ohne überstöchiometrische Menge an Aktivator auskommen, entwickelt.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Trispentafluorphenylboran, die stöchiometrisch zum Metallocen eingesetzt wird.

In EP-A-0,427,697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenspezies (z. B. Cp₂ZrMe₂), einer Lewis-Säure (z. B. B(C₆F₅)₃) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX⁺ XA⁻ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0,520,732 beansprucht.

EP-A-0,558,158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R³NH]+[BPh₄]⁻ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z. B. Cp₂*ZrMe₂ liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion Cp₂*Zr⁺-(m-C₆H₄)-BPh₃⁻ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylringes gebunden und wird über eine agostische Wasserstoffbindung stabilisiert.

In US-A-5,348,299 werden entsprechende Systeme beansprucht, wobei Dimethylaniliniumsalze mit perfluorierten Tetraphenylboraten verwendet werden.

Neben der aktivierenden Wirkung der Borat-Salze übt ihre Ligandensphäre eine wichtige Funktion auf das Reaktionsgleichgewicht aus. Große sperrige Liganden verhindern weitgehend die Dimerisierung der Metalloceniumfragmente und drängen somit die Gleichgewichtslage auf die Seite der katalytisch aktiven Spezies. Die bislang beschriebenen einkernigen Borat-Anionen sind durch vier Aryl-Liganden charakterisiert, und können durch den Einbau von sperrigen Gruppen am Liganden Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht nehmen (WO 95/24268). Nachteile dieser Systeme sind die aufwendigen Synthesen, sowie die extreme Empfindlichkeit der resultierenden Metallocenium-Komplexe.

Hinzu kommt, daß die meisten Ausgangsstoffe im Verdacht stehen krebserregend, erbgutverändernd oder extrem toxisch zu sein. Dieses kann für die resultierenden Produkte nicht ausgeschlossen werden. Die zum Teil extreme Unlöslichkeit der bisher beschriebenen Ammonium-Tetraphenylborate führt zudem nur zu sehr unvollständig umgesetzten Katalysatorsystemen. Dieses hat unmittelbare Auswirkungen auf die Produktivitäten der Katalysatorsysteme im Vergleich zur eingesetzten Menge an Metallocen und Cokatalysator. Dieses wichtige Kriterium führt zu hohen Kosten und somit zu einer nur begrenzten wirtschaftlichen Nutzung.

Die Aufgabe bestand darin eine chemische Verbindung bereitzustellen, welche ein neues Ammonium-haltiges-System besitzt, das die Vorteile sperriger Liganden beinhaltet, jedoch die Nachteile der bestehenden beschriebenen Ammoniumsalze ausschließt.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel I,

$$\int_{0}^{1} \left[M^{1}R_{x}^{1} \right]^{\Theta} A^{\Theta} R_{y}^{2} R^{3} R^{4}$$
 (I)

0 worin

M¹ ein Element der Gruppen II, III oder IV Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, x gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

y gleich 1, 2, 3 oder 4 ist und

A ein Kation der V Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

R¹ gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl ist, R² gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, (C₁-C₅-Alkyl)-Cycloalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl ist,

60 R³ gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, (C₁-C₅-Alkyl)-Cycloalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl ist, R⁴ ein Wasserstoffatom ist,

wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen,

65 ausgenommen die Verbindungen

Decyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetradecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Hexadecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Eicosyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pen

moniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(hexadecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(hexadecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(eicosyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Decyldi(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Didodecylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Didodecylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Cyclohexyldi(dodecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat, N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat, Dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)borat.

Vorzugsweise ist mindestens ein Rest R², R³ eine verzweigte oder cyclische Gruppe mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen.

15

20

25

35

40

45

55

60

65

Bevorzugt sind Verbindungen die durch die Formel (II) beschrieben werden,

$$\left[\begin{array}{c} M^{1}R_{x}^{1} \end{array}\right]^{\Theta} A^{\Theta} R_{y}^{2} R^{3} R^{4}$$
(II)

worin

M¹ gleich Bor oder Aluminium ist,

x 4 ist,

y 2 ist und

A ein Kation der V Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, ein quatäre Ammonium-Verbindung ist,

 R^1 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, C_4 - C_{40} -Cycloalkyl ist,

 R^2 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, (C_1 - C_5 -Alkyl)-Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist,

 R^3 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenal-kyl, (C_1 - C_5 -Alkyl)-Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist,

R4 ein Wasserstoffatom ist.

wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen M^1 = Bor die durch die Formel (IIa) beschrieben werden,

$$\left[\begin{array}{c} B R_x^{1} \end{array}\right]^{\Theta} A^{\oplus} R_y^{2} R^{3} R^{4} _{(IIa)}$$

worin

x gleich 4 ist,

y gleich 2 ist und

A eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

 R^1 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, C_4 - C_{40} -Cycloalkyl ist,

 R^2 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, (C_1 - C_5 -Alkyl)-Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist,

 R^3 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenal-kyl, (C_1 - C_5 -Alkyl)-Cycloalkyl, C_1 -Cl0-Alkoxy, C_6 -Cl0-Halogenaryl, C_7 -Cl0-Arylalkyl, C_7 -Cl0-Halogenalkylaryl ist,

R⁴ ein Wasserstoffatom ist

wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen.

Besonders bevorzugte aber nicht limitierende Beispiele für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formeln (I) und (II) sind:

N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N,N-DimethylcyclohexylammoniumTetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat,

N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat,

N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat,

N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat,

N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetra-

1/1/ 1// 0// /10 /11

- kis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat,
- 5 N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat,
- N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-DiethylcyclohexylammoniumTetrakis(2,3,4,6 tetrafluorophenyl)borat,
- 15 N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl) borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat,
- N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat,
- N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat,
- N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diisopropylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-DiethylcyclohexylammoniumTetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat,
- N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetra -fluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat,
- 40 N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat,
- 45 N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylcyclohexylammoniumtetrakis(2-rnethoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat; N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- 50 N,N-Diisopropylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-DiethylbenzylammoniumTetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat,
- N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylmoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylmoniumtetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat,
- 60 N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat,
- N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, N,N-Diethylbenzylammoniumtetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

14,14-Dimethylbenzylammonium letrakis(2,3,4,6 tetranuororphenyl)borat,	
N,N-Dimmethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(1,3 difluororphenyl)borat,	9
N,N-Dimethylbenzylmoniumtetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat,	•
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylmoniumtetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat,	10
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat,	15
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat,	
N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat	
N,N-Dimethylcyclohexylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethylcyclohexylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethylcyclohexylethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	20
N,N-Dimethylcyclohexylethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropylcyclohexylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropylcyclohexylethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dimethylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	25
N,N-Dimethylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	٠.
N,N-Diisopropylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethylcyclohexylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dimethylcyclohexylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	30
N,N-Diisopropylcyclohexylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutylcyclohexylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethylcyclohexylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dimethylcyclohexylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropylcyclohexylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	35
N,N-Diisobutylcyclohexylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dibutylcyclohexylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dibutylcyclohexylethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	•
N,N-Dibutylcyclohexylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dibutylcyclohexylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	40
	40
N,N-Dibutylcyclohexylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dimethyl-4-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethyl-4-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-4-methylbenzylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-4-methylbenzylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	4:
N,N-Diethyl-3-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-3-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-3-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethyl-2-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-2-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	50
N,N-Diisobutyl-2-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	J.
N,N-Diethyl-3,5-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-3,5-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-3,5-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethyl-2,4-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	5:
N,N-Diisopropyl-2,4-methylbenzylammonlumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-2,4-methylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Dimethyl-4-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethyl-4-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-4-ethylbenzylmethylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	60
N,N-Diisobutyl-4-ethylbenzylpropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)bora t	Ī
N,N-Diethyl-3-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisopropyl-3-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-3-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diethyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	6.
N,N-Diisopropyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N,N-Diisobutyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat	
N N-Diethyl-3 5-propylhenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)horat	

LULU 1// U// /1U /11

N,N-Diisopropyl-3,5-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3,5-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat

- 5 N,N-Diisobutyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-3-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-3-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- N,N-Diisopropyl-2-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-2-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-3,5-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3,5-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3,5-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- N,N-Diethyl-2,4-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-2,4-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-2,4-ethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-3-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-3-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- N,N-Diisobutyl-3-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-2-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-2-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-3,5-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- N,N-Diisopropyl-3,5-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3,5-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2,4-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-2,4-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-2,4-butylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- 30 N,N-Diethyl-3-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-3-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- N,N-Diisobutyl-2-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-3,5-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisopropyl-3,5-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-3,5-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diethyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat
- 40 N,N-Diisopropyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Diisobutyl-2,4-propylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat N,N-Dimethylisopropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2-butylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-isobutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 45 N,N-Dimethyl-2-methylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-cyclopentylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2-hexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 50 N,N-Dimethyl-2-methylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethylisopropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-butylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 55 N,N-Diethyl-isobutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-methylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-hexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-ethylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-methylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 60 N,N-Diethyl-methylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N,N-Diethyl-2-ethylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N-Methyl-N-Ethyl-isopropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N-Methyl-N-Ethyl-isobutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 65 N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl) borat, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylbutylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat, N-Methyl-N-Ethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

5

10

15

20

25

55

```
N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylammonlumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
```

N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-N-Ethyl-benzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylhexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-diisopropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(2-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(isobutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat

N-Methyl-bis(2-methylbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-dicyclopentylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-dicyclohexyl ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(2-methylhexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-dibenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl) borat,

N-Ethyl-diisopropylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(2-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(isobutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-dicyclopentylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-dicyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-di(benzyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,

N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)ammoniumtetrakis(pentafluororphenyl) borat,

N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl) ammonlumtetrakis(pentafluororphenyl)borat.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (I) und (II) erfolgt in der in der Literatur beschriebenen Art und Weise. Die Umsetzung zum Hydrochloridammoniumsalz erfolgt durch die Reaktion des entsprechenden Amins mit Chlorwasserstoff. Die weitere Umsetzung zum Ammonium-Tetraphenylborat erfolgt durch Reaktion mit dem entsprechenden Alkali- oder Erdalkaliborat.

Nicht limitierende Beispiele für die Amine sind:

N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N.N-Dimethyl-p-toluidinamin, N.N-Diethyl-p-toluidinamin, N.N-Dimethylbenzylamin, N.N-Diethylisopropylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropylethylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethylcycloheptenylamin, N,N-Dimethylcyclooctanylamin, N,N-Dimethylnonanoylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethylcycloheptenylamin, N.N-Diethylcyclooctanylamin, N.N-Diethylnonanoylamin N-Benzyldimethylamin, N-Benzyldiethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3methylbutylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Di thylbenzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin N,N-Dimethyl-4-octylamin, N,N-Dimethyl-2methylheptylamin, N,N-Dimethyl-3-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-4-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-5-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-6-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-propylpentylamin, N,N-Dimethyl-cyclooctylamin, N,N-Dimethyldimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diethyl-2-butylamin, N,N-Diethylisobutylamin, N,N-Diethyl-2-pentylamin, N,N-Diethyl-3-pentylamin, N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-methylbutylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethyl-2-hexylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Diethyl-3-hexylamin, N,N-Diet Diethyl-3-methylpentylamin, N,N-Diethyl-4-methylpentylamin, N,N-Diethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Diethyl-2-heptylamin, N,N-Diethyl-3-heptylamin, N,N-Diethyl-4-heptylamin, N,N-Diethyl-2-methylhexylamin, N,N-Diethyl-3-methylhexylamin, N,N-Diethyl-4-methylhexylamin, N,N-Diethyl-5-methylhexylamin, N,N-Diethyl-5-methylhex Diethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-2-propylbutylamin, N,N-Diethyl-cycloheptylamin, N,N-Diethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Diethyl-benzylamin, N,N-Diethyl-2-octylamin, N,N-Diethyl-3-octylamin, N,N-Diethyl-4-octylamin, N,N-Diethyl-2-methylheptylamin, N,N-Diethyl-3-methylheptylamin, N,N-Diethyl-4methylheptylamin, N,N-Diethyl-5-methylheptylamin, N,N-Diethyl-6-methylheptylamin, N,N-Diethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Diethylcyclooctylamin, N,N-Diethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isopropylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylamin, N-Methyl-N-Ethyl-isobutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-

cyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-heptylamin N-Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylamin N-Methyl-N-Ethyl-3-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylhexylamin min, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cycloheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-benzylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-6-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N-Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methy Methyl-bis (3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-Methyl-bis(2-hexyl)amin, N-Methyl-bis(3-hexyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methylbis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclohexylamin, N-Methyl-bis(2-heptyl)amin, N-Methyl-bis(3-heptyl)amin, N-Methyl-bis(4-heptyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-bis(3-octyl)amin N-Methyl-bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethylbis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclohexylamin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethylbis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethyl-

Nicht limitierende Beispiele für die verwendeten Alkali- oder Erdalkali- Tetraphenylborate sind:

Lithium-Tetrakis(pentafluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(pentafluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(pentafluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(pentafluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(pentafluo henyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluororphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluororphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,6 trifluororphenyl)borat, henyl)borat, Lithium-Tetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(1,3 difluororphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,5,6 tetrafluoro-4-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,4,6 tetrafluoro-5-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,5 trifluororphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,5 trifluororphenyl) nyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,5 trifluorophenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2, 4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methyl-phenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,4,5 trifluoro-6-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methyl-phenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,3,6 trifluoro-4-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methyl-phenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,4,6 trifluoro-3-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,6 difluoro-3-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2,4 difluoro-5-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2,4 trifluoro-5-methyl-phenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2,4 trifluoro-5-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat, Natrium-Tetrakis(3,5 difluoro-2-methyl-phenyl)borat, Kalium-Tetrakis(3,5 difluoro-2-methylphenyl)borat, Lithium-Tetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Natrium-Tetrakis(4-methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Kalium-Tetrakis(4methoxy-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Lithium-Tetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Natrium-Tetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Kalium-Tetrakis(3-methoxy-2,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Lithium-Tetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Natrium-Tetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat, Kalium-Tetrakis(2-methoxy-3,4,5,6 tetrafluorophenyl)borat.

Diese Borate können auch Lösungsmittel, wie Etherat oder ähnliches enthalten. Die Umsetzung zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen der Formel (I) oder (II) kann in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether erfolgen. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 240 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Katalysatorsystem, welches ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält:

5

20

55

60

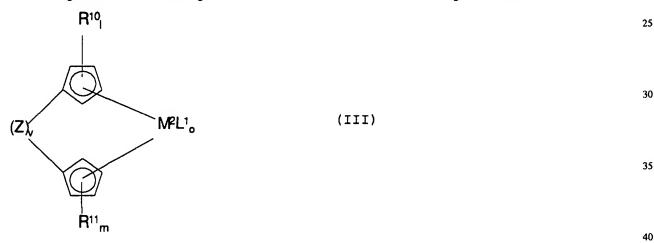
65

- A) mindestens eine Organometallübergangsverbindung,
- B) mindestens eine Lewis Base,
- C) mindestens eine Trägerkomponente,
- D) mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) und/oder (II).

Als Organometallübergangsverbindung A) werden z. B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Diese können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben, π-Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π-Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. Und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z. B. bei D.H. McConville, et al. Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B. Ni²+ oder Pd²+ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414 und Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B. Co²+ oder Fe²+ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al. Chem. Commun.

1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (III),



worin

 M^2 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf, R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, oder R^{10} eine C_1 - C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^{10} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^{10} und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

 R^{11} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{12})_3$ sind, worin R^{12} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine $C_1\text{-}C_{40}\text{-}$ kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt $C_1\text{-}C_{20}\text{-}$ Alkyl, $C_1\text{-}C_{10}\text{-}$ Fluoralkyl, $C_1\text{-}C_{10}\text{-}$ Alkoxy, $C_6\text{-}C_{14}\text{-}$ Aryl, $C_6\text{-}C_{10}\text{-}$ Fluoraryl, $C_6\text{-}C_{10}\text{-}$ Aryloxy, $C_2\text{-}C_{10}\text{-}$ Alkenyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}$ Arylalkyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}$ Alkylaryl oder $C_5\text{-}C_{40}\text{-}$ Arylalkenyl, oder R^{11} eine $C_1\text{-}C_{30}\text{-}$ kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt $C_1\text{-}C_{25}\text{-}$ Alkyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, $C_2\text{-}C_{25}\text{-}$ Alkenyl, $C_3\text{-}C_{15}\text{-}$ Alkylalkenyl, $C_6\text{-}C_{24}\text{-}$ Aryl, $C_5\text{-}C_{24}\text{-}$ Heteroaryl, $C_5\text{-}C_{24}\text{-}$ Alkylheteroaryl, $C_5\text{-}C_{24}\text{-}$ Alkylheteroaryl, $C_5\text{-}C_{24}\text{-}$ Alkylheteroaryl, fluorhaltiges $C_7\text{-}C_{30}\text{-}$ Arylalkyl, fluorhaltiges $C_7\text{-}C_{30}\text{-}$ Arylalkyl, fluorhaltiges $C_7\text{-}C_{30}\text{-}$ Arylalkyl, fluorhaltiges $C_7\text{-}C_{30}\text{-}$ Arylalkyl, fluorhaltiges $C_7\text{-}C_{30}\text{-}$ Alkylaryl oder $C_1\text{-}C_{12}\text{-}$ Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^{11} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^{11} und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein $C_4\text{-}C_{24}\text{-}$ Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für v = 0, und l gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

 L^1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl, ein Halogenatom, oder OR^{16} , SR^{16} , $OSi(R^{16})_3$, $Si(R^{16})_3$, $P(R^{16})_2$ oder $N(R^{16})_2$ bedeuten, worin R^{16} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine halogenierte C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe oder eine halogenierte C_6 - C_{20} Arylgruppe sind, oder L^1 sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe, o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M²R¹³R¹⁴, worin M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium Bor oder Zinn ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂ CH₂, CH(CH₃) CH₂, CH(C₄H₉) C(CH₃)₂, C(CH₃)₂Si, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Si, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)₂Ce, (C₆H₅)₂Ce, (C₆H₅)₂Ce, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, O-C₆H₄ Oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹⁰ und/oder R¹¹ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methylbenzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphthindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphthindenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkonlumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

 $[4-(\eta^5-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(\eta^5-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium$

60 [4-(η⁵-3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η⁵-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

[4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium

[4- (η^5-3) -tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5-4,5,6,7$ -tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan 4- (η^5-3) -Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5-4,5,7$ -tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η⁵-3-1sopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η⁵-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η⁵-3'-tert Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η⁵-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

(Tertbutylamido)-(tetramethyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan	
(Tertbutylamido)-(tetramethyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan-dichlorotitan	
(Methylamido)-(tetramethyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan	
(Methylamido)-(tetramethyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlorotitan (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyldichlorotitan	5
Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid	J
Bis-(n-butyldimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid	
Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid	
Tetrachloro- $[1-[bis(\eta^5-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-\eta^5-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3-\eta^5-9H-fluoren-9-yli-$	
den)butan]di-zirkonium	10
Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium	
Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yli-	
den)-3-oxaheptan]di-zirkonium	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid	15
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	20
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	20
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	25
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkonlumdimethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	30
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	35
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tertbutyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid	33
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tertbutyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	40
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlylbis(2-cthyl-4-(4'-cthyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	45
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	50
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tertbutyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	55
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	60
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tertbutyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	65
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	

```
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
```

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
 Dimethylsilandlylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
- Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
- Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
- Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 50 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 55 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 60 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 65 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

```
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                     5
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    10
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    15
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    20
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    25
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    30
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    35
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    40
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandlyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    45
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    50
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Diniethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    55
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    60
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    65
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
```

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandlyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethyl silandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butyl phenyl-indenyl) zirkonium dichloridalen (2-methyl-4-(4'-tert-butyl phenyl-indenyl) zirko
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentaleni (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
```

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                     5
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    10
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    15
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalenl(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    20
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlo-
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlo-
                                                                                                                    25
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    30
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    35
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    40
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkonlumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkonlumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdi-
                                                                                                                    45
chlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdi-
chlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    50
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkonlumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    55
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    60
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
                                                                                                                    65
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
```

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandlyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirko-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zir-koniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 50 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid chlorid
- 65 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyli zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl)zirkonlumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	5
Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	10
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	1.6
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	15
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	20
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	25
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl)zirkonlumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	30
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl)zirkonlumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	35
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	40
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	4:
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	50
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	J.
Dimethylsilandlyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandlyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	5:
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	٥.
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	60
Dimethylsilandiyl(2-hethyl-0-hhapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	O.
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid	6:
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-0-oxapentalen)(2-methyl-4-pnenylindenyl)zirkoniumdichlorid	

```
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen)zirkonlumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentahen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
  Des weiteren sind die Metallocene der obenstehenden Liste, die anstelle von "zirkonium dichlorid" die Gruppen
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-12,5-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-monophenolat
Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert,-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
```

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenolat)

5

10

15

20

25

50

Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)

Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)

Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)

Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)

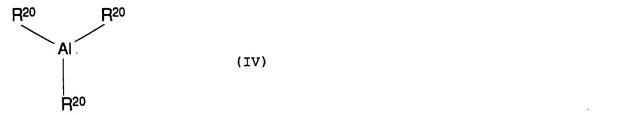
Zirkonium-monochloro-mono-methyl

Zirkonium-monochloro-mono-benzyl

Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, aufweisen, Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene.

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkoniumdimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkonium-η⁴-Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methylethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethylethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethylethandiyl)-Brücke.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält mindestens eine Lewis Base B) der Formel (IV), meist eine Organometallübergangsverbindung die in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis mit Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) umgesetzt werden kann.



Die Reste R^{20} in Formel (IV) können gleich oder verschieden sein und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, bedeuten. Bevorzugt für R^{20} sind C_1 - C_6 -Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt für R^{20} sind C_1 - C_6 -Alkyl-Gruppen.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird ein Mol-Verhältnis Bor: M² zwischen den Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) und der Formel (III) von 0,01 bis 10000 eingesetzt. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel (IV) in einem Mol-Verhältnis Al: M² von 0.01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder denkbaren Kombination miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (III) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether gelöst bzw. suspendiert wird. Danach wird eine Verbindung der Formel (IV) in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen –10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird. Im Anschluß daran wird eine Organoborverbindung der Formel (I) oder (II) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen –10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden.

Wahlweise kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch geträgert eingesetzt werden. Dazu kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mit einer Trägerkomponente umgesetzt werden:

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystems enthält ferner mindestens eine Trägerkomponente C), die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z. B. Polyolefine) sein kann.

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide und/oder Mg/Al- Mischoxid der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z. B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 μm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 μm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z. B.

Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50°C und 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung kann das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Trägerung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird die oben hergestellte Katalysatormischung mit einem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (IV). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel R_m -CH=CH- R_n polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2-40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbonen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60°C bis 300°C, bevorzugt 50°C bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50°C-80°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene cokatalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisations-system selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisations-system mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10⁻³ bis 10⁻⁸, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

· Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z. B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylanthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z. B. Isopropanol, C₁₂- bis C₂₂-Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636, 636 beschrieben. Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

15

25

40

65

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z. B. der Formel X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt. Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polymere, wie Polypropylen mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten RI < 0.5% bei einer Triaden-Taktizität TT > 98.0% und einen Schmelzpunkt > 156°C aus, wobei M_W/M_n des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2,5 und 3,5 liegt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und (II), sowie deren Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß Ausgangsstoffe nicht krebserregend, erbgutverändernd oder extrem toxisch sind. Die gute Löslichkeit der beschriebenen Ammonium-Tetraphenylborate führt zudem nahezu vollständig umgesetzten Katalysatorsystemen. Dieses Kriterium führt zu starken Kosteneinsparungen und somit zu einer guten wirtschaftlichen Nutzung.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z. B. Rohre) geeignet.

Die oben allgemein beschriebene und gültige Herstellung eines möglichen Katalysatorsystems kann konkret nach folgender Reihenfolge ablaufen:

In einer ersten Stufe A wird ein anorganisches Trägermaterial wie unter C beschrieben mit einer Metallverbindung der Formel (IV) umgesetzt. Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel (IV) als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind die unter B beschriebenen zu verwenden. Die Menge an Metallverbindungen der Formel (IV) kann in weiten Grenzen variieren, die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Die Temperatur, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind die unter B beschriebene Temperaturen Reaktionszeiten. Es hat sich als geeignet erwiesen, nach Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung der Formel (IV) durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan Hexan, Ethylbenzol oder Heptan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Dieses Material wird nun in einer weiteren Stufe B mit einem Metallkomplex der Formel (III) und einer metalloceniumionbildenden Verbindung umgesetzt. Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Als geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder (II) zu verwenden. Die Bedingungen für die Umsetzung des Metallocenkomplexes mit der metallocenniumionenbildenden Verbindung der Formel I sind an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man in Lösung, wobei als Lösungsmittel

~~ 1// U4 /1U /11

insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, geeignet sind.

Hierzu wird nun das nach A hergestellte Material gegeben. Eine Menge 0.1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplexe, bezogen auf das anorganische Trägermaterial ist besonders geeignet. Die Bedingungen für diese Umsetzung sind ebenfalls nicht kritisch, Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C und Reaktionszeiten im Bereich von 0.1 bis 20 Stunden haben sich als besonders geeignet erwiesen.

In einer weiteren Stufe C, der Aktivierungsstufe, wird das nach B) erhaltene Material mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel X umgesetzt. Diese Aktvierung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt, d. h. vor, bei oder nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials in den Reaktor, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung nach der Dosierung des nach B) erhaltenen Materials im Reaktor.

Die erfindungsgemäßen Aktivierungsverbindungen zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Aktivität aus, sie können lange gelagert werden, sind nicht pyrophor und gut löslich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben

15

10

Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzelnen Reaktionsmischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung

Beispiel 1

Synthese von N,N-Dimethylcyclohexylammmoniumhydrochlorid

25

20

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Gaseinlaßhahn werden unter Argon 15.08 g N,N-Dimethylcyclohexylamin und 700 ml Heptan vorgelegt. In dieses Reaktionsgemisch wird 1 Stunde aus einer Gasentwicklungsappertur HCL-Gas eingeleitet. Das entstandene N,N-Dimethylcyclohexylammoniumhydrochlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt mit 100 ml Heptan gewaschen und im Öl-pumpenvakuum getrocknet. Man isoliert 19.0 g (98%) des gewünschten Produktes.

Beispiel 2

Synthese von N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat

35

In einem 1000 ml-Vierhalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer und Metallkühler wird unter Argon eine Lösung aus 20.87 g N,N-Dimethylcyclo-hexylammoniumhydrochlorid gelöst in 300 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur zu 111.2 g Lithiumtetrakispentafluorophenylboratetherat zugetropft (Anmerkungl). Die Reaktionsmischung wird anschließend 4 Stunden gerührt. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt (Anmerkung 2) und zweimal mit insgesamt 100 ml nachgewaschen. Zu dem Dichlormethan des Filtrats werden 200 ml Heptan gegeben und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer bei 35°C und 450 mbar vorsichtig entfernt. Der ausfallende Niederschlag wird über eine G-3-Fritte isoliert und zweimal mit insgesamt 50 ml Heptan gewaschen. Man trocknet das bräunlich kristalline Produkt im Ölpumpenvakuum und isoliert 72. 5 g (74%) (Reinheit NMR ca. 90%).

19F-NMR CDCl₃: –133.2 ppm (m, 8F), –163.3 ppm (m, 4F), –167.3 ppm (m, 8F)

45

Beispiel 3

Synthese von N,N-Dimethylbenzylammmoniumhydrochlorid

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Gaseinlaßhahn werden unter Argon 12.12 g N,N-Dimethylbenzylamin und 400 ml Heptan vorgelegt. In dieses Reaktionsgemisch wird 1 Stunde aus einer Gasentwicklungsappertur HCL-Gas eingeleitet. Das entstandene N,N-Dimethylbenzylammoniumhydrochlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt mit 100 ml Heptan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man isoliert 13.14 g (85%) des gewünschten Produktes.

55

Beispiel 4

Synthese von N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat

In einem 1000 ml-Vierhalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer und Metallkühler wird unter Argon eine Lösung aus 7.75 g N,N-Dimethylbenzylammoniumhydrochlorid gelöst in 116 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur zu 39.4 g Lithiumtetrakispentafluorophenylboratetherat zugetropft (Anmerkungl). Die Reaktionsmischung wird anschließend 4 Stunden gerührt. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt (Anmerkung 2) und zweimal mit insgesamt 100 ml nachgewaschen. Zu dem Dichlormethan des Filtrats werden 200 ml Heptan gegeben und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer bei 35°C und 450 mbar vorsichtig entfernt. Der ausfallende Niederschlag wird über eine G-3-Fritte isoliert und zweimal mit insgesamt 25 ml Heptan gewaschen. Man trocknet das bräunlich kristalline Produkt im Ölpumpenvakuum und isoliert 34. 51 g (93%) (Reinheit NMR ca. 90%). 19F-NMR CDCl₃: -133.1 ppm (m, 8F), -163.3 ppm (m, 4F), -167.4 ppm (m, 8F)

Beispiel 5

Synthese von N,N-Dimethylisopropylammmoniumhydrochlorid

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer und Gaseinlaßhahn werden unter Argon 6 g N,N-Dimethylisopropylamin und 300 ml Heptan vorgelegt. In dieses Reaktionsgemisch wird 1 Stunde aus einer Gasentwicklungsappertur HCL-Gas eingeleitet. Das entstandene N,N-Dimethylbenzylammoniumhydrochlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt mit 100 ml Heptan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man isoliert 7.4 g (87%) des gewünschten Produktes.

10

5

Beispiel 6

Synthese von N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat

In einem 500 ml-Vierhalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer und Metallkühler wird unter Argon eine Lösung aus 7.4 g N,N-Dimethylbenzylammoniumhydrochlorid gelöst in 116 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur zu 52.1 g Lithiumtetrakispentafluorophenylboratetherat zugetropft (Anmerkungl). Die Reaktionsmischung wird anschließend 4 Stunden gerührt. Das unlösliche Lithiumchlorid wird über einer G4-Fritte abgetrennt (Anmerkung 2) und zweimal mit insgesamt 100 ml nachgewaschen. Zu dem Dichlormethan des Filtrats werden 200 ml Heptan gegeben und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer bei 35°C und 450 mbar vorsichtig entfernt. Der ausfallende Niederschlag wird über eine G-3-Fritte isoliert und zweimal mit insgesamt 25 ml Heptan gewaschen. Man trocknet das bräunlich kristalline Produkt im Ölpumpenvakuum und isoliert 44.9 g (93%) (Reinheit NMR ca. 90%).

19F-NMR CDCl₃: –133.1 ppm (m, 8F), –163.3 ppm (m, 4F), –167.4 ppm (m, 8F)

Patentansprüche

25

1. Chemische Verbindung der Formel I,

 $\left[\begin{array}{c} M^1R_x^{1} \end{array}\right]^{\Theta} A^{\oplus}R_y^{2} R^3R^{4} \quad (I)$

worin 35

M¹ ein Element der Gruppen II, III oder IV Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, x gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

y gleich 1, 2, 3 oder 4 ist und

A ein Kation der V Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

 R^1 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -

 R^2 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische $C_1\text{-}C_{40}\text{-}$ kohlenstoffhaltige Gruppe wie $C_1\text{-}C_{20}\text{-}$ Alkyl, $(C_1\text{-}C_5\text{-}Alkyl)\text{-}Cycloalkyl, $C_1\text{-}C_{20}\text{-}Halogenalkyl, $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy, $C_6\text{-}C_{40}\text{-}Halogenaryl, $C_6\text{-}C_{40}\text{-}Aryloxy, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Arylalkyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Alkylaryl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenarylalkyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenalkylaryl}$ ist, R^3 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische $C_1\text{-}C_{40}\text{-}kohlenstoffhaltige}$ Gruppe wie $C_1\text{-}C_{20}\text{-}Alkyl, $(C_1\text{-}C_5\text{-}Alkyl)\text{-}Cycloalkyl, $C_1\text{-}C_{20}\text{-}Halogenalkyl, $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy, $C_6\text{-}C_{40}\text{-}Halogenaryl, $C_6\text{-}C_{40}\text{-}Arylakyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Alkylaryl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenalkyl, $C_7\text{-}C_{40}\text{-}Halogenalkylaryl}$ ist,$

wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen,

ausgenommen die Verbindungen,

R⁴ ein Wasserstoffatom ist,

Decyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetradecyldi(methyl)ammonlumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Hexadecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Octadecyldi(methyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Eicosyldi (methyl) ammoniumtetrakis (pentafluorophenyl)borat, Methyldi (decyl) ammoniumtetrakis (pentafluorophenyl)borat,

Methyldi(dodecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Methyldi(tetradecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(hexadecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Methyldi(octadecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Methyldi(eicosyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Decyldi(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Methyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Dodecyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

Octadecyldi(decyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Didodecylaniliniumterakis(pentafluorophenyl)borat,

40

45

45 e l,

50

55

60

65

- N-methyl-N-dodecylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 - N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Cyclohexyldi(dodecyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Methyldi(dodecyl)ammoniumtetrakis (pentafluorophenyl) borat, N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
- 5 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
 - N,N-2,4,6-pentamethylaniliniumtetra(phenyl)borat, Di(i-propyl)ammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat, Dicyclohexylammoniumtetra(phenyl)borat, Dimethylaniliniumtetra(pentafluorophenyl)borat.
 - 2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Rest R², R³ eine verzweigte oder cyclische Gruppe mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.
- 10 3. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹ gleich Bor oder Aluminium ist,

x 4 ist,

y 2 ist und

A ein Kation der V Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, eine quatäre Ammonium-Verbindung ist.

R¹ gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, C₄-C₄₀-Cycloalkyl ist,

 R^2 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl,

20 C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl ist,

 R^3 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist,

R4 ein Wasserstoffatom ist,

- wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen.
 - 4. Verbindung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

M¹ gleich Bor ist,

x gleich 4 ist,

y gleich 2 ist und

30 A eine quatäre Ammonium-Verbindung ist,

 R^1 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, Lineare oder cyclische C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_6 - C_{40} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -

R² gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, Lineare oder cyclische wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryl ist

 R^3 gleich oder verschieden eine verzweigte oder unverzweigte, lineare oder cyclische C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{40} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist.

40 R⁴ ein Wasserstoffatom ist

wobei R² und R³ immer voneinander verschieden sein müssen.

- 5. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Formel (I) für
- N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- N, N-Diethyl cyclohexylam monium tetrak is (pentafluor or phenyl) borat,
- N,N-Diisopropylcyclohexylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
 - N, N-Die thyl benzylam monium tetrak is (pentafluor or phenyl) borat,
 - N,N-Diisopropylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
 - N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluororphenyl)borat,
- 50 6. Verwendung einer oder mehrerer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung eines Katalysatorsystem zur Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen.
 - 7. Katalysatorsystem enthaltend
 - A) mindestens eine Organometallübergangsverbindung,
 - B) mindestens eine Lewis Base,
 - C) mindestens eine Trägerkomponente,
 - D) mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
 - 8. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Organometallübergangsverbindung eine oder mehrere Metallocenverbindungen eingesetzt werden.
 - 9. Verwendung eines Katalysatorsystem gemäß Anspruch 7 oder 8 zur Herstellung eines Polyolefins.
- 10. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystem gemäß Anspruch 7 oder 8.

55

35